










**ADDITIVATION OF ESSENTIALLY AMORPHOUS CELLULOSE NANOFIBRILS  
WITH CARBOXYL CELLULOSE WITH A HIGH DEGREE OF SUBSTITUTION****Patent number:** WO9802487**Publication date:** 1998-01-22**Inventor:** GUERIN GILLES (FR); BENCHIMOL JOEL (FR);  
CANTIANI ROBERT (FR); SENECHAL ALAIN (FR);  
VINCENT ISABELLE (FR)**Applicant:** GUERIN GILLES (FR); BENCHIMOL JOEL (FR);  
CANTIANI ROBERT (FR); SENECHAL ALAIN (FR);  
RHONE POULENC CHIMIE (FR); VINCENT ISABELLE  
(FR)**Classification:****- international:** C08L1/02; A23L1/00; A61K7/00; C11D3/00; C04B24/00**- european:** A61K8/02; A61K8/73C; C08L1/00; A23L1/0534;  
A23L1/054B; C04B18/24; C04B40/00D4; C11D3/22E**Application number:** WO1997FR01291 19970711**Priority number(s):** FR19960009062 19960715; FR19960011779 19960927**Also published as:** EP0912634 (A1)  
 US6224663 (B1)  
 EP0912634 (B1)  
 AU723465 (B2)**Cited documents:** EP0198094  
 EP0726356  
 EP0102829  
 EP0120471  
 WO9502966  
more >>**Abstract of WO9802487**

The invention concerns compositions containing essentially amorphous cellulose nanofibrils, at least one additive selected among carboxyl cellulose with a degree of substitution higher than 0.95, one natural polysaccharide, one polyol, and optionally at least one co-additive, the content in additive and optional co-additive being not more than wt.30 % relative to the weight of nanofibrils and additive and optional co-additive. The invention also concerns a method for preparing such compositions, consisting in adding to an essentially amorphous nanofibril suspension, the additive, the optional co-additive, then in drying the suspension thus additivated. The resulting compositions are easily redispersable and preserve their original rheological properties.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2000-503704  
(P2000-503704A)

(43) 公表日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 1/02		C 0 8 L 1/02	
A 2 3 L 1/03		A 2 3 L 1/03	
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J
C 0 4 B 24/38		C 0 4 B 24/38	D
			Z

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-505682	(71) 出願人	ロディア シミ
(86) (22) 出願日	平成9年7月11日 (1997.7.11)		フランス国 エフ92408 クールブボワ
(85) 翻訳文提出日	平成11年1月14日 (1999.1.14)		セデックス, ケ ポール ドウーメ, 25
(86) 国際出願番号	P C T / F R 9 7 / 0 1 2 9 1	(72) 発明者	カンティアニ, ロベール
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 0 2 4 8 7		フランス国 エフ92800 ビュトー, リュ
(87) 国際公開日	平成10年1月22日 (1998.1.22)		ルースル, 22
(31) 優先権主張番号	9 6 / 0 9 0 6 2	(72) 発明者	ゲラン, ジル
(32) 優先日	平成8年7月15日 (1996.7.15)		フランス国 エフ95600 オーボンヌ, ア
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		ブニュ エドゥアール デタイユ, 17
(31) 優先権主張番号	9 6 / 1 1 7 7 9	(72) 発明者	セネシャル, アラン
(32) 優先日	平成8年9月27日 (1996.9.27)		フランス国 エフ94220 シャラントン,
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		リュ ド バリ, 95
		(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルへの高い置換度を有するカルボキシセルロースの補充

(57) 【要約】

本発明は、本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルと、0.95より高い置換度を有するカルボキシセルロース、天然多糖類及びポリオールから選択される少なくとも1種の添加剤と、随意としての少なくとも1種の補助添加剤とを含み、ナノフィブリル及び添加剤及び随意としての補助添加剤の重量に対する添加剤及び随意としての補助添加剤の含有率が30重量%以下である組成物にある。同様に、本発明の主題は、本質的に非晶質のナノフィブリルの懸濁液に前記添加剤及び随意としての補助添加剤を添加し、次いでこうして補充された懸濁液を乾燥させることから成る、前記組成物の製造方法にもある。こうして得られた組成物は、容易に再分散可能であり、それらの初期流動学的性質を維持する。

## 【特許請求の範囲】

1. 少なくとも約80%一次壁から成る細胞から得られたセルロースナノフィブリルと、0.95より高い置換度を有するカルボキシセルロース、天然多糖類及びポリオールから選択される少なくとも1種の添加剤と、随意としての少なくとも1種の補助添加剤とを含み、ナノフィブリル及び添加剤及び随意としての補助添加剤の重量に対する添加剤及び随意としての補助添加剤の含有率が30重量%以下である組成物。
2. ナノフィブリルが50%以下、好ましくは15%~50%の範囲の結晶度を有することを特徴とする、請求項1記載の組成物。
3. 添加剤が0.95より高い置換度を有するカルボキシメチルセルロースであることを特徴とする、請求項1又は2記載の組成物。
4. 添加剤がキサントガム、スクシノグリカン、カラゲナン及びアルギナートのようなアニオン性多糖類から選択されることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の組成物。
5. 添加剤がガラクトマンナン、澱粉及びそのノニオン性誘導体並びにノニオン性セルロース誘導体のようなノニオン性多糖類から選択されることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の組成物。
6. 添加剤がポリビニルアルコールのようなポリオールから選択されることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の組成物。
7. セルロースナノフィブリルに単独の又は混合物としての酸及び酸性多糖類が装填されたことを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の組成物。
8. 0.95以下の置換度を有するカルボキシセルロース、好ましくはカルボキシメチルセルロース、
  - ・糖類モノマー又はオリゴマー、
  - ・式  $(R^1R^2N)COA$  の化合物
 式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であっても異なってもよく、水素又は $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル基を表わし、  
 $A$ は水素、 $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル基、又は基  $R^1R^2N$  (

ここで、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は同一であっても異なってもよく、水素又は $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル基を表わす)を表わす)、

・カチオン性又は両性界面活性剤

から選択される少なくとも1種の補助添加剤を含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

9. 補助添加剤の含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%未満であることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

10. 補助添加剤が糖類モノマー又はオリゴマー、0.95以下の低置換度を有するカルボキシセルロース及び式 $(R^1 R^2 N) COA$ の化合物から選択され、その含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%未満、好ましくは1～25重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

11. 補助添加剤がカチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選択され、その含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して1～10重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載の組成物。

12. 添加剤及び補助添加剤の含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは5～25重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の組成物。

13. 固体含有率が少なくとも40重量%であることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の組成物。

14. セルロースパルプから、少なくとも1回抽出を実施し、随意にこうして処理されたパルプを少なくとも1回漂白し、次いで得られたパルプを分離し、均質化工程を少なくとも1回のサイクルで実施することによってセルロースナノフィブリルが調製された、請求項1～13のいずれかに記載の組成物の製造方法であって、

・前記添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を、随意に少なくと

- も1回の均質化工程を行なったナノフィブリル懸濁液に添加し、  
・こうして補充された懸濁液の乾燥工程を実施する  
ことを特徴とする、前記製造方法。
15. 均質化工程の後に懸濁液に添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することを特徴とする、請求項14記載の製造方法。
16. 均質化工程から得られた懸濁液に、この懸濁液を少なくとも1回の濃縮工程に付した後に、添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することを特徴とする、請求項15記載の製造方法。
17. 均質化工程の後の懸濁液に添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加し、その後にこの懸濁液を濃縮工程に付すことを特徴とする、請求項15記載の製造方法。
18. 濃縮工程を約35重量%以下の固体含有率を有する懸濁液を得るように実施することを特徴とする、請求項16又は17記載の製造方法。
19. 均質化工程の前又は間に懸濁液に添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することを特徴とする、請求項15記載の製造方法。
20. 乾燥の前にセルロースナノフィブリル懸濁液の造形を実施することを特徴とする、請求項14～19のいずれかに記載の製造方法。
21. セルロースナノフィブリルの重量に対する水の割合を最低でも5重量%に維持するように乾燥工程を実施することを特徴とする、請求項14～20のいずれかに記載の製造方法。
22. 乾燥の後に混練粉碎工程を実施することを特徴とする、請求項21記載の製造方法。
23. 請求項1～13のいずれかに記載の組成物又は請求項14～22のいずれかに記載の製造方法によって得られた組成物を分散させることによって得られることを特徴とする、セルロースナノフィブリルを含む水性懸濁液。
24. 剪断減粘タイプの流動学的プロフィールを有することを特徴とする、請求項23記載の懸濁液。
25. 添加剤及び補助添加剤を含まず且つ乾燥工程に付していないセルロースナノフィブリル懸濁液の少なくとも1秒<sup>-1</sup>の剪断速度についての粘度の少なくとも

も50%に相当するレベルの粘度を有することを特徴とする、請求項23又は24記載の懸濁液。

26. 乾燥工程に付した本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルを含む懸濁液について剪断減粘性の流動学的プロフィールを維持するために、少なくとも約80%一次壁から成る細胞から得られたセルロースナノフィブリルと共にカルボキシセルロース及び随意としての補助添加剤を使用する方法。

27. 化粧品及び（又は）洗剤分野のための調合物中の添加剤としての、請求項1～13のいずれかに記載の組成物又は請求項23～25のいずれかに記載の懸濁液の使用。

28. 食品調合物中の添加剤としての、請求項1～13のいずれかに記載の組成物又は請求項23～25のいずれかに記載の懸濁液の使用。

29. 公共事業及び建築用の調合物中の添加剤としての、請求項1～13のいずれかに記載の組成物又は請求項23～25のいずれかに記載の懸濁液の使用。

## 【発明の詳細な説明】

本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルへの  
高い置換度を有するカルボキシセルロースの補充

本発明は、本質的に非晶質セルロースナノフィブリルと、0.95より高い置換度を有するカルボキシセルロース、天然多糖類 (polysaccharide) 及びポリオールから選択される少なくとも1種の添加剤と随意としての少なくとも1種の補助添加剤とを含む組成物、並びにそれらの製造方法に関する。

本発明は、かかる組成物から得られる懸濁液に関する。

セルロースマイクロフィブリル及びナノフィブリルは、それらが導入される媒体のテクスチャーを変更するための添加剤として用いられるよく知られた化合物である。流体状媒体の場合、それらフィブリルはこれら媒体の粘度又は流動学的プロファイル（流動学的特性）さえ変更する。

しかしながら、セルロースマイクロフィブリル及びナノフィブリルについては、それらは比較的低い、約1～約5重量%の固体含有率を有する水性懸濁液の形で得られるという問題点がある。従って、かかる形のこれらの製品の開発は、例えば貯蔵又は輸送の点で経済上実行可能なものではない。従って、当然ながら、それらを乾燥状態で提供することが考慮されてきた。残念ながら、セルロースマイクロフィブリル又はナノフィブリルを乾燥させた場合、フィブリル間で非常に強い水素結合が作られ、そのため、これらフィブリルを再懸濁させることができて、それらを再分散させるためには非常に高い剪断手段を用いることが必要となる。

セルロースマイクロフィブリルの乾燥の問題点の解決策を提供する試みが為されている。かくして、マイクロフィブリル懸濁液の調製の間、より特定のには均質化の時点で、添加剤が導入されてきた。

例えば、米国特許第4481076号明細書では、木材パルプから得られたセルロースマイクロフィブリルを添加剤の存在下で乾燥させることが提唱されている。乾燥後の良好な再分散のため（従って懸濁液の良好な粘度レベルのため）の特

に好ましい含有率は、乾燥マイクロフィブリルに対して約50～約100重量%で



ある。わかるように、添加剤の導入量は非常に多い。さらに、これらの方法は、たとえこれらの乾燥マイクロフィブリルを再分散させることが原理上可能であっても、再分散のために用いられる手段は依然として非常に高剪断であるので、完全に満足できるものではない。

国際特許出願公開W O 9 5 / 0 2 9 6 6 号には、微結晶質セルロースにこの微結晶質セルロースの重量に対して33重量%未満の含有率のキサントガム又はカルボキシメチルセルロースを補充すること (additivation) (所期の効果を達成し又は高めるために添加剤類を添加すること。「補強」と解釈することもできる。) が記載されている。しかしながら、乾燥セルロースの懸濁操作は食品分野において用いることが意図される調合物を攪拌するための標準的な条件下で実施されるので、前記乾燥セルロースを懸濁させるためには極めて高剪断の条件が用いられる。従って、乾燥マイクロフィブリルが容易に再分散可能であると見なすことはできない。

微結晶質セルロースマイクロフィブリル (特に木材パルプから得られたもの) の再分散に関して先行技術によって提供されている教示は、細胞の一次壁から得られるセルロースナノフィブリルに移行させることはできない。

まず、木材から得られたセルロースマイクロフィブリルは二次壁から誘導される。このことは、それらが70%より高い結晶度を有するということを意味する。木材から得られたマイクロフィブリルの均質化工程の際には、一次壁から得られたセルロースナノフィブリルの均質化工程の際の場合のような繊維の解きほぐれは観察されずに、これらのフィブリルが壊れるのが見出される。従って、二次壁から得られたセルロースマイクロフィブリルは、非晶質フィブリルの特徴を持たず、むしろ微結晶質マイクロフィブリルの特徴を有する。

さらに、マイクロフィブリルとナノフィブリルとでは形態が異なる。実際、例えば木材パルプのような二次壁についてのセルロースから得られた微結晶質マイクロフィブリルは慣習的に基本フィブリルから成る数十nm~数 $\mu$ mの集合体の形にあり、これは均質化工程の際に解きほぐされることができない。細胞の一次壁から得られたセルロースナノフィブリルに関しては、これらは数nm以下の直径を

有し、フィラメントの外観を有する。

セルロースマイクロフィブリル又はナノフィブリルを再分散させる際の困難さは乾燥の際に作り出されるフィブリル間の数多くの水素結合の存在と関係があるということは、比較的明確に確証されている。セルロースの単位重量当たりの水素結合の数は、前記マイクロフィブリル又はナノフィブリルの形態と直接的に関係があり、より特定のにはそれらの比表面積に比例し、比表面積が大きければ大きいほどセルロースの単位重量当たりの水素結合の数が多くなる。形態が同じであるとすれば、細胞の一次壁から得られたセルロースナノフィブリルの比表面積は、マイクロフィブリルの比表面積よりはるかに大きい。従って、当業者ならば、セルロースナノフィブリルを再分散させる際により一層大きい困難に遭遇することを論理的に予測するだろう。

従って、前記の技術的現状においては、乾燥ナノフィブリルの良好な再分散を得るためには、マイクロフィブリルについて用いられるものより多量の添加剤が必要だと考えられるだろう。

しかしながら、本発明は、すべての予想される事柄とは反対に、乾燥ナノフィブリルの良好な再分散を可能にするのには、比較的少量の添加剤で充分であり、しかも極めて高剪断の条件を用いる必要もないということを示したものである。さらに、驚くべきことに、先行技術において推奨されているような量はナノフィブリルの流動学的性質の維持に関してかなりの欠点を有することもわかった。

これは、結晶質マイクロフィブリル（例えば二次壁から得られたセルロースマイクロフィブリル）と細胞の一次壁から得られたナノフィブリルとの間の挙動の違いから生じる。

実際、補充されていない微結晶質マイクロフィブリルは水性媒体中に分散可能ではない。これらは、非常に高剪断の攪拌手段を用いた場合にさえ、攪拌を停止するとすぐに沈降によって分離する。さらに、これらは剪断減粘（ずり減粘）性の流動学的性質を与えない。

他方、一次壁から得られたナノフィブリルは水性媒体中に分散する性状にある。さらに、これらは、それらが導入された媒体に剪断減粘タイプの全く特異的な流動学的プロファイルを与える。

一般的に、乾燥は、乾燥ナノフィブリルの再分散能力及びそれらの粘性だけではなく、それらの流動学的プロフィールにも悪影響を及ぼす。従って、木材から得られたもののような微結晶質マイクロフィブリルを再分散させるために通常用いられるタイプの多量の添加剤、即ちマイクロフィブリルの量と同じぐらいの多量の添加剤は、一次壁から得られたセルロースナノフィブリルの剪断減粘性の流動学的プロフィールに関して良好な結果を与えない。その側面はより一層ニュートン流体的になり、即ち剪断減粘性が低くなる。

わかるように、本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルを乾燥させることがこれらナノフィブリルの再分散及び流動学的性質（低及び高剪断における粘度、流動学的プロフィール）に及ぼす影響は、微結晶質マイクロフィブリル、例えば細胞の二次壁から得られたマイクロフィブリルの補充から得られる知識に基づいて満足できる態様で解決することはできない。

従って、本発明は、これらの問題に対する簡単且つ効果的な解決策を提供するものである。

これらの目的及びその他の目的は、本発明によって達成される。本発明の第1の主題は、本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルと、0.95より高い置換度を有するカルボキシセルロース、天然多糖類及びポリオールから選択される少なくとも1種の添加剤と、随意としての少なくとも1種の補助添加剤とを含み、ナノフィブリル及び添加剤及び随意としての補助添加剤の重量に対する添加剤及び随意としての補助添加剤の含有率が30重量%以下である組成物にある。

本発明の別の主題は、セルロースパルプから、少なくとも1回抽出を実施し、次いでこうして処理されたパルプを随意に少なくとも1回漂白し、その後得られたパルプを分離し、均質化工程を少なくとも1回のサイクルで実施することによってセルロースナノフィブリルが調製された、前記組成物の製造方法であって、

- ・前記添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を、随意に少なくとも1回の均質化工程を行なったナノフィブリル懸濁液に添加し、
- ・こうして補充された懸濁液の乾燥工程を実施することを特徴とする、前記方法にある。

本発明の第3の主題は、本発明に従う組成物を再分散させることによって得られる、セルロースナノフィブリルを含む懸濁液に関する。

本発明は、添加剤の存在下で本質的に非晶質のナノフィブリルを乾燥させる方法、並びに初期の非乾燥懸濁液の特異的流動学的性質を維持しながら同時に容易に再分散可能であるように乾燥させた組成物を同時に提供することを可能にする。従って、組成物を再分散させた後に得られる本発明に従う懸濁液は、低い剪断勾配において良好なレベルの粘度を有し、且つ、剪断減粘性タイプの流動学的プロファイルを有する。

さらに、本発明に従う乾燥組成物を再分散させるために用いられる手段は、木材から又はその他の二次壁から得られた乾燥マイクロフィブリルを再分散させるために通常用いられるものよりかなり低剪断である。

本発明のその他の特徴及び利点は、以下の説明及び実施例を読めばもっとはつきりわかるだろう。

前記のように、本発明の主題は、本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルの補充である。

用語「本質的に非晶質」とは、ナノフィブリルの結晶度が50%以下であることを言うものとする。本発明の特定の態様に従えば、結晶度は15%～50%の範囲である。この結晶度は、50%未満であるのが好ましい。

本発明に従って処理されるセルロースナノフィブリルは、好ましくは少なくとも約80%一次壁から成る細胞から得られる。一次壁の量は、少なくとも約85重量%であるのが好ましい。

かかる特徴は、柔組織細胞中に特に存在する。テンサイバルブ、レモン、オレンジ及びグレープフルーツのような柑橘類果実、並びに殆どの果実及び野菜が柔組織の例である。

さらに、本発明に従う組成物の一部を構成するナノフィブリルは、特に有利な態様に従えば、表面に単独の又は混合物としてのカルボン酸及び酸性多糖類を装入される。

用語「カルボン酸」は、単純なカルボン酸並びにそれらの塩を言うものとする。これらの酸は、ウロン酸類から選択するのが好ましい。より特定的には、前記

ウロン酸類は、より特定のにはガラクトツロン酸及びグルクロン酸である。

酸性多糖類としては、ペクチン、より特定のにはポリガラクトツロン酸を挙げることができる。これらの酸性多糖類は、ヘミセルロースとの混合物として存在することができる。

セルロースナノファイブリルはまた、約2～約10 nmの範囲の横断面を有する。より特定のには、ナノファイブリルの横断面は約2～約4 nmの範囲である。

本発明の特により利便な具体例に従えば、本発明に従う組成物の一部を構成するナノファイブリルは、以下に記載の処理を実施することによって得られる。より特定のには、この処理は、一次壁についての野菜のバルブ、例えばアオゲイトウバルブに対して、それを当技術分野において周知の方法に従って予備工程のショ糖抽出に付した後に、実施される。

かくして、本発明の方法は、次の工程を含む：

- (a) 酸又は塩基による1回目の抽出、その後の第1の固体残渣の回収、
- (b) 随意としての、第1の固体残渣のアルカリ性条件下で実施される2回目の抽出、その後の第2の固体残渣の回収、
- (c) 第1又は第2の固体残渣の洗浄、
- (d) 随意としての、洗浄された残渣の漂白、
- (e) 工程(d)の後に得られた第3の固体残渣の、2～10重量%の範囲の固体含有率を得るための、希釈、
- (f) 希釈された懸濁液の均質化。

工程(a)において、用語「バルブ」とは、湿ったバルブを脱水し、サイロ貯蔵によって貯蔵し又は部分的に脱ペクチンしたものを言うものとする。

抽出工程(a)は、酸性媒体中で実施することも塩基性媒体中で実施することもできる。

酸性抽出のためには、1～3の範囲、好ましくは1.5～2.5の範囲のpHにおいて酸性化された懸濁液を均質化するために、バルブを水溶液中に数分間懸濁させる。

この操作は、塩酸又は硫酸のような酸の濃厚溶液を用いて実施される。

バルブ中には蓚酸カルシウム結晶が存在することがあり、これは研磨性が高い

ので均質化工程において問題点を引き起こすことがある。前記抽出工程は、この  
蔞酸カルシウム結晶を除去するのに有利であろう。

塩基性抽出のためには、9重量%未満、より特定的には6重量%未満の濃度の  
塩基、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのアルカリ性溶液にパルプを  
添加する。この塩基の濃度は1～2重量%の範囲であるのが好ましい。

セルロースの酸化反応を抑制するために、少量の水溶性酸化防止剤、例えば亜  
硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  を添加してもよい。

工程(a)は、約60℃～100℃の範囲の温度において実施するのが一般的  
であり、約70℃～約95℃の範囲の温度において実施するのが好ましい。

工程(a)の時間は、約1時間～約4時間の範囲である。

工程(a)の際に、部分的な加水分解が起こり、殆どのペクチン及びヘミセル  
ロースが放出されて可溶化するが、セルロースの分子量は維持される。

工程(a)から得られた懸濁液から、既知の方法を実施することによって固体  
残渣が回収される。従って、遠心分離、例えば濾網若しくはフィルタープレス  
を用いた真空若しくは減圧下での濾過、又は蒸発によって、固体残渣を分離す  
ることができる。

得られた第1の固体残渣は、随意に、アルカリ性条件下において実施される2  
回目の抽出工程に付される。

2回目の抽出工程である工程(b)は、1回目の工程を酸性条件下で実施した  
場合に実施される。1回目の抽出をアルカリ性条件下において実施した場合に  
は、2回目の工程は随意である。

本方法に従えば、この2回目の抽出は、濃度が約9重量%未満、好ましくは約  
1～約6重量%の範囲である塩基、好ましくは水酸化ナトリウム及び水酸化カリ  
ウムから選択される塩基を用いて実施される。

アルカリ抽出工程の時間は、約1～約4時間の範囲である。約2時間であるの  
が好ましい。

2回目の抽出を実施した場合、この2回目の抽出の後に、第2の固体残渣が回  
収される。

工程(c)において、工程(a)又は(b)から誘導された残渣を、セルロー

ス系材料の残渣を回収するために、水で十分に洗浄する。

工程(c)からのセルロース系材料は次いで、随意に工程(d)において標準的な方法に従って漂白される。例えば、被処理固体の量に対して5~20%の割合の亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム又は過酸化水素での処理を実施することができる。

様々な濃度の漂白剤を、約18℃~約80℃の範囲、好ましくは約50℃~約70℃の範囲の温度において用いることができる。

この工程(d)の時間は、約1時間~約4時間の範囲、好ましくは約1時間~約2時間の範囲である。

こうして、85~95重量%の範囲のセルロースを含有するセルロース系材料が得られる。

この漂白工程の後に、セルロースを水で十分に洗浄することもでき、そうするのが好ましい場合もある。

得られた随意に漂白された懸濁液を、次いで水中に固体2~10%の割合で再希釈し(工程(e))、次いで少なくとも1回のサイクルを含む均質化工程(工程(f))に付す。

本発明の第1の態様に従えば、均質化工程を行なう前にナノフィブリルへの補充を行なう。

本発明の第2の態様に従えば、少なくとも1回の均質化サイクルを行なった後にセルロースナノフィブリルへの補充を行なう。

均質化工程は、混合若しくは混練粉碎(broyage)操作又は任意の機械的高剪断の操作を行ない、次いで細胞懸濁液を小さい直径のオリフィスに1回以上通してこの懸濁液を少なくとも約20mPaの圧力降下及び高速剪断作用に付し、次いで急激な減速衝撃に付すことに相当する。

混合及び混練粉碎操作は、例えば4枚羽根インペラーを備えたワーリングブレンダー(Waring Blendor)又はパンミル混練粉碎機若しくは任意のその他のタイプの混練粉碎機(例えばコロイドミル)のような装置を用い、ミキサー又は混練粉碎機に数分~約1時間通すことによって実施される。

正確な均質化は、マントン・ゴーラン(Manton Gaulin)のようなホモジェ

ナイザーを用い、懸濁液を狭い通路中で高速且つ高圧で剪断作用に付し、衝突リングにおつけることによって実施するのが有利であろう。また、マイクロ・フルイダイザー (Micro Fluidizer) を挙げることもでき、これは、非常に高い圧力を作り出す圧縮空気モーター、均質化操作 (伸張剪断、衝突及びキャビテーション) が行なわれる相互作用チャンバー並びに分散液の減圧を可能にする低圧チャンバーから主として成るホモジェナイザーである。

懸濁液は、好ましくは前もって40～120℃の範囲、好ましくは85～95℃の範囲の温度に加熱されたホモジェナイザーに導入される。

均質化操作の温度は、95～120℃の範囲、好ましくは100℃以上の温度に保つ。

懸濁液は、ホモジェナイザー中で20～100 MPaの範囲、好ましくは50 MPa以上の圧力に付される。

セルロース懸濁液の均質化は、安定な懸濁液が得られるまで、1～20回の範囲、好ましくは2～5回の範囲であってよい回数 of 通過によって得られる。

均質化操作の後に、機械的高剪断操作、例えばシルバーソン (Sylverson) の Ultra Turraxのような装置を用いた操作を行なうことができ、そうするのが有利である。

この方法は、07/02/96付けのヨーロッパ特許公開第726356号に記載されているので、必要ならばこれを参照されたい。その明細書の例20には、特に、本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルの懸濁液の製造方法が与えられている。

次に、添加剤の説明をする。

本発明に従う組成物の一部を構成する第1の添加剤 (又は単に添加剤) は、塩の形又は酸の形の0.95より高い置換度を有するカルボキシセルロース、天然多糖類及びポリオールから選択される。

前記添加剤は、単独で用いることも混合物として用いることもできる。

第1の具体例に従えば、本発明に従う組成物の添加剤は、特定された置換度を有するカルボキシセルロースから成る。

添加剤として用いられるセルロースは、より特定のにはカルボキシメチルセル



ロースである。セルロースは、グルコースモノマー単位から成るポリマーである。カルボキシシル基は、クロル酢酸とセルロースとを反応させることによってそれ自体既知の態様で導入される。

置換度は、グルコース単位当たりのカルボキシメチル基の数に相当する。理論最大度は3である。

本発明に従えば、カルボキシメチルセルロースの置換度は0.95より高い。

本発明に従ってナノフィブリル添加剤として用いられるカルボキシセルロースの重合度は、広い範囲内で変化する。従って、高分子量（高重合度、高粘度）のカルボキシメチルセルロースも低分子量（低重合度、低粘度）のカルボキシメチルセルロースも好適である。

第1のカテゴリにおいて、1%水溶液中で測定（Brookfield、30rpm）して約9000mPa・s及び6%水溶液中で測定（Brookfield、60rpm）して250mPa・sの粘度を有するセルロースを挙げることができる。

第2のカテゴリにおいて、6%水溶液中で測定（Brookfield、60rpm）して約250mPa・s及び6%水溶液中で測定（Brookfield、60rpm）して10mPa・sの粘度を有するセルロースを挙げることができる。

第1のカテゴリの場合、カルボキシセルロース含有率は30重量%以下である。

第2のカテゴリの場合、カルボキシセルロース含有率はより特定的には10～30重量%の範囲である。

本発明に従う組成物の一部を構成する添加剤はまた、天然多糖類であることもできる。

多糖類は、細菌起源、動物起源又は植物起源のものであることができる。

多糖類は、糖類（osidiques）単位を含むポリマーである。アニオン又はノニオン形態の多糖類を用いるのが好ましい。

好適なアニオン性多糖類の例としては、キサンタンガム、スクシノグリカン、カラゲナン及びアルギナートを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

ノニオン性多糖類としては、例えばグァールガム及びカロブガムのようなガラ

クトマンナンを挙げることができる。また、澱粉及びそのノニオン性誘導体並びにノニオン性セルロース誘導体も好適である。

本発明の特定の具体的な具体例に従えば、アニオン性多糖類、より特定のにはキサンタンガムを添加剤として用いる。

好適なポリオール例としては、より特定のにはポリビニルアルコールを挙げることができる。

本発明の1つの好ましい具体例は、添加剤が前記のカルボキシセルロースである組成物から成る。

第2の特定の具体的な具体例は、添加剤が多糖類（好ましくはアニオン性多糖類）を随意に前記のカルボキシセルロースとの組合せとして含むものから成る。

本発明に従う組成物はまた、

- ・置換度0.95以下のカルボキシセルロース、好ましくはカルボキシメチルセルロース、

- ・糖類 (osidiques) モノマー又はオリゴマー、

- ・式  $(R^1 R^2 N) COA$  の化合物

|式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一であっても異なってもよく、水素又は  $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは  $C_1 \sim C_5$  アルキル基を表わし、

A は水素、 $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは  $C_1 \sim C_5$  アルキル基、又は基  $R^{1'} R^{2'} N$  (ここで、 $R^{1'}$  及び  $R^{2'}$  は同一であっても異なってもよく、水素又は  $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは  $C_1 \sim C_5$  アルキル基を表わす) を表わす)、

- ・カチオン性又は両性界面活性剤

から選択される少なくとも1種の補助添加剤をも含むことができる。これらの補助添加剤は、単独で用いることも混合物として用いることもできる。

高置換度のカルボキシセルロース、より特定のには高置換度のカルボキシメチルセルロースの性状及び粘度に関して前記したことは、置換度以外は、ここでも依然として有効である。

糖類モノマー又はオリゴマーの例としては、より特定のにはソルビトール、シヨ糖及びフルクトースを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

( $R^1 R^2 N$ ) COAタイプの化合物に関しては、2個のアミド官能基を有する化合物を用いるのが好ましい。尿素を補助添加剤として用いるのが好ましい。

カチオン性界面活性剤の例としては、カチオン性第四級アンモニウム誘導体、例えばカチオン性イミダゾリン誘導体、アルキルトリメチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、アルキルジメチルベンジルアンモニウム又はアルキルジメチルエチルアンモニウムハライド及びEsters Quatを挙げることができる。

好適なカチオン性化合物の例としては、ローヌーブーラン社のRhodaquat部門から販売されている製品を挙げることができる。また、「Polyquaternium」のCTFA一般名の下で知られている合成カチオン性ポリマー、例えばローヌーブーラン社からのMirapol A15 (登録商標) 又はMirapol 550 (登録商標) ポリマーを用いることもできる。

本発明に従う調合物の一部を構成する界面活性剤はまた、両性界面活性剤から選択することもできる。例えば、アルキルポリアミン両性誘導体、アルキルベタイン、アルキルジメチルベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルアミドプロピルジメチルベタイン、アルキルトリメチルスルホベタイン、イミダゾリン誘導体、例えばアルキル両性アセテート (alkyl amphotoacetate)、アルキル両性ジアセテート、アルキル両性プロピオネート、アルキル両性ジプロピオネート、アルキルサルテイン (alkylsulfates) 又はアルキルアミドプロピルヒドロキシサルテイン、並びに脂肪酸と蛋白水解物との縮合生成物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いることも混合物として用いることもできる。

界面活性剤Mirapon (登録商標) Excel、Mirataine (登録商標) CBS、Mirataine (登録商標) CB、MirataineH2CHA (登録商標)、Ampholac 7T/X (登録商標)、Ampholac 7C/X、あらゆる種類のMiranol (登録商標)、Amphionic (登録商標) SFB及びAmphionic (登録商標) XLが本発明を実施するのに特に好適である。

本発明に従う組成物が1種以上の前記補助添加剤を含む場合、それらの含有率はナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%未満であ

る。もちろん、添加剤及び補助添加剤の含有率は、ナノフィブリル、添加剤及び補助添加剤の重量に対して30%以下である。

本発明の第1の特定の態様に従えば、組成物は、少なくとも1種の添加剤、並びに置換度0.95以下のカルボキシセルロース、糖類モノマー及びオリゴマー又は式 $(R^1R^2N)COA$ の化合物から選択される少なくとも1種の補助添加剤を含む。

この第1の態様の場合、補助添加剤の含有率は、ナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%未満、好ましくは1~25重量%の範囲である。

本発明の第2の特定の態様に従えば、組成物は、少なくとも1種の添加剤、並びに補助添加剤としてのカチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選択される少なくとも1種の化合物を含む。

この第2の態様の場合、補助添加剤の含有率は、ナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して1~10重量%の範囲である。

これら2つの態様のそれぞれにおいて、添加剤の含有率は、ナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%以下である。

高置換度(0.95より高い置換度)のカルボキシセルロースのような再分散添加剤又は低置換度(0.95以下の置換度)のセルロースのような補助添加剤の場合、これは、その濃度が高くなるほど、セルロースナノフィブリルの水中における分散状態を変化させることによって該ナノフィブリルの剪断減粘性をより大きく低下させる。従って、カルボキシセルロースの場合並びにナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%より高い濃度については、ナノフィブリルが再分散可能であっても、それらの流動学的プロフィールはより一層ニュートン流体的になり、即ち剪断減粘性が低くなり、これは望ましくない。

高置換度のカルボキシセルロースを用いた場合を低置換度のカルボキシセルロースを用いた場合と比較すると、高置換度のカルボキシセルロースはセルロースナノフィブリルの剪断減粘性の流動学的プロフィールの維持及び再分散力の点でより有効であることがわかった。従って、カルボキシセルロースの重量が同程度

である場合には、高置換度カルボキシセルロースの必要濃度は低置換度カルボキシセルロースと比較して低くすることができるという利点がある。

従って、前記の添加剤及び随意としての補助添加剤の含有率は、ナノフィブリル及び添加剤及び随意としての補助添加剤の重量に対して25重量%以下になるように選択することができる。この含有率は、同じ基準に対して5～25重量%の範囲であるのが好ましい。かくして、セルロースナノフィブリルは容易に再分散し、それらの剪断減粘性の流動学的性質を維持する。

前記の補助添加剤をカルボキシメチルセルロースと組み合わせて用いることによって、再分散後のセルロースナノフィブリルの剪断減粘プロフィールを強化することが可能になるということに注目すべきである。

さらに、本発明に従う組成物は、少なくとも40重量%の固体含有率を有する。より特定的には、この固体含有率は、少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%である。

有利なことに、この大きさの固体含有率が得られるまで乾燥させた懸濁液の流動学的プロフィールは悪影響を受けないということがわかった。

本発明に従う組成物の粒子寸法は、広い範囲内で変えることができる。この寸法は一般的には1 $\mu$ m～数mmの範囲である。

次に、組成物の製造方法をより詳細に説明する。

本発明に従う方法は、まず初めに、適当なセルロースパルプから、加水分解を実施し、次いでこうして処理されたパルプを随意に少なくとも1回漂白することによってセルロースナノフィブリルを製造することから成る。このことに関して前記したことはいずれもここでも有効であり、ここでは繰り返さないことにする。

本発明に従う組成物の製造方法は、第1工程において、随意に少なくとも1回の均質化サイクルに付したナノフィブリル懸濁液に、前記の添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加して成る。次に、第2工程において、こうして補充された懸濁液の乾燥工程を実施する。

本発明の第1の有利な態様に従えば、添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部の添加は、均質化工程の後に実施する。

本発明の一つの特に好適な具体例は、均質化工程の後の懸濁液を少なくとも1回の濃縮工程に付した後に、添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することから成る。

濃縮工程は、濾過、遠心分離又は懸濁液から水の一部を蒸発させることによつて行なわれる。例えば、真空若しくは加圧下の濾過器、スプレー塔、オープン又はマイクロ波オープンを用いることができる。

従つて、例えばエタノール、イソプロパノール若しくは任意のその他の同様のアルコールのようなアルコール中での沈殿形成を実施することもでき、凍結－解凍による分離、分子の寸法が用いる膜の孔寸法より大きい吸湿性溶液に対する透析による分離方法を実施することもできる。

これらの方法は、単に指標として挙げただけであり、網羅的なリストと見なすことはできない。

この具体例に従えば、濃縮操作は、約35重量%の固体含有率が得られるまで実施することができる。より特定のには、この固体含有率は5～25重量%の範囲である。

添加剤及び随意としての補助添加剤の導入は、それ自体既知の態様で、即ちペーストの粘稠度を有する傾向がある懸濁液に溶液、懸濁液又は粉末を均質に導入することが可能な任意の手段によつて実施される。例えば、混練粉碎機、押出機又はミキサーを挙げることができる。

この操作は、広い温度範囲にわたつて、より特定のには室温～80℃の範囲の温度において、実施することができる。濃縮を行なう温度において導入を実施するのが有利である。また、約50℃～約80℃の温度は、例えば添加剤の粘度を低下させることによつて添加剤の添加を容易にすることができるということにも注目すべきである。

本方法の第2の具体例は、均質化工程の後の懸濁液に、この懸濁液を少なくとも1回の濃縮工程に付す前に、添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することから成る。

この後者の場合、添加剤及び随意としての補助添加剤の添加の後に行なわれる濃縮工程は、前記したものと同様にして実施される。

この第1の態様を実施する場合、本発明の好ましい具体例は、懸濁液を1回以上の濃縮工程に付した後に補充を実施するものである。

本発明の第2の有利な態様に従えば、均質化工程の前又は間に懸濁液に添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部の添加を実施する。均質化工程の間に補充を行なうと示された場合、これは、パルプを少なくとも1回のサイクルの均質化工程に付す時に添加剤及び随意としての補助添加剤を導入することを意味する。

補充は、第1の態様の関して示した方法に従って行なう。

実際の乾燥工程の前に、前記のように濃縮された懸濁液の造形を実施するのが有利なことがある。

この造形は、当業者に周知の態様で実施される。特に押出及び造粒を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

前者は任意のタイプのダイを含む標準的な装置を用いて実施され、後者は例えばドラム又は造粒機を用いて実施することができる。

乾燥は、当業者に周知の任意の手段によって実施されるが、この手段は、造形された又はされていない懸濁液の温度の良好な一様性を有することを可能にするものであることを条件とする。

この点に関しては、コンベアベルト上のオープン中（誘導と共に若しくはなしで、輻射と共に若しくはなしで）、回転式オープン中又は流動床中、或いは凍結乾燥機中での蒸発を挙げることができる。

本発明の特に有利な態様に従えば、乾燥工程は、得られる固体の重量に対する水の割合を最低でも5重量%に維持するように実施する。より特定的には、水の割合を10～30重量%の範囲に維持する。このように実施することによって、ナノフィブリルの再分散がもはや完全なものではなくなることもある閾値を越えないようにすることができる。

乾燥は、窒素のような不活性ガス下で実施することが想定できるが、空気中で行なうのが有利である。

また、組成物中の所望の水分含有率を維持することができるように湿度を制御された雰囲気中で乾燥を実施するのが好ましいということにも、留意すべきであ

る。

乾燥温度は、カルボン酸、酸性多糖類、ヘミセルロース並びに（又は）添加剤及び補助添加剤の分解を抑制するものであるべきである。乾燥温度はより特定のには30℃～80℃の範囲であり、30℃～60℃の範囲であるのが好ましい。

乾燥操作を数工程で実施し、それらの内の一部が濃縮工程について前記した手段を用いたものであることも、本発明の範囲から逸脱するものではないということに留意すべきである。

乾燥工程の後に、得られた組成物を混練粉碎することができる。

かかる可能性を選択する場合、粉末の粒子寸法は1μm～数mmの範囲であるのが一般的であり、30μm～数mmの範囲であるのが好ましい。このような粒子寸法は、取扱いの問題点を抑制しながら同時に再分散をある程度容易にすることを可能にする。

本発明の別の主題は、本発明に従う補充された組成物を水又は任意のその他の媒体中に再分散させることによって得られるセルロースナノフィブリルの懸濁液から成る。

本発明に従う組成物の再分散によって得ることができるという事実に加えて、本発明に従う懸濁液は、剪断減粘タイプの流動学的プロファイルを有する。

さらに、前記懸濁液は、添加剤又は補助添加剤を含まず且つ乾燥工程に付していないセルロースナノフィブリル懸濁液の少なくとも1秒<sup>-1</sup>の剪断速度についての粘度レベルの少なくとも50%に相当する粘度レベルを有する。

本発明の主題はまた、乾燥工程に付した本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルを含む懸濁液について剪断減粘性の流動学的プロファイルを維持するために、本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルと共にカルボキシセルロース、好ましくはカルボキシメチルセルロース、及び随意としての補助添加剤を使用することにもある。

添加剤、補助添加剤及び本発明に従う組成物を構成するその他の成分並びに前記組成物の製造に関して前記したすべてのことは、ここでも依然として有効であり、参照することができる。

本発明に従う組成物及びこれらの組成物を再分散させることによって得られる



懸濁液は、剪断減粘性の流動学的プロフィールを得ることが望まれる多くの分野において用いることができる。これは、石油探鉱用、化粧品、洗剤若しくは食品部門用に意図される調合物用、又は公共事業及び建築用に用いられる流体の場合であることができる。

以下、非限定的な具体的実施例を与える。

#### 例1（比較例）

この比較例は、添加剤及び補助添加剤の不在下で実施する。

用いたナノフィブリル原分散液は、ジェネラル・スィクリエール（Général Sucrière）によって供給されたセルロースナノフィブリル2.3重量%を含有するものをUltra-Turrax装置を用いて14000rpmで（分散液100g当たり）に1分間）予備均質化したものである。

この非乾燥原分散液を次いで、Ultra-Turrax装置を8000rpmで1分間用いて蒸留水中にセルロースナノフィブリル0.3重量%の濃度に希釈する。これを対照用溶液とする。

同じ原分散液を、フィルタープレスを用いて固体含有率40%に濃縮する。得られた固体を次いで蒸留水中にセルロースナノフィブリル0.3重量%の濃度に再分散させる。Ultra-Turrax装置を用いて8000rpmで1分間攪拌を実施する。こうして混合物1が得られる。

24時間後にクエット（Couette）の幾何学的配置でRFS8400レオメーターを用いて（1～100秒<sup>-1</sup>の範囲の剪断勾配での走査）、流の流動学的試験を実施する。

結果を表Iにまとめる。

表 I

剪断勾配 ( $\text{秒}^{-1}$ )	粘度 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	粘度 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
	対照例	混合物 1
1.27	3.0	$2.0 \times 10^{-1}$
2.01	1.3	$9.6 \times 10^{-2}$
5.05	$4.3 \times 10^{-1}$	$4.2 \times 10^{-2}$
12.7	$1.6 \times 10^{-1}$	$2.3 \times 10^{-2}$
20.1	$9.9 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$
50.5	$3.2 \times 10^{-2}$	$8.8 \times 10^{-3}$
80.0	$1.6 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-3}$

混合物 1 においては、デカンテーション容量（上澄み液）が 4 時間の放置後に 10 % に達し、24 時間の放置後には 15 % を越えるのが観察されたのに対し、対照例は安定なままだった。

さらに、添加剤なしでの濃縮及び再分散後の回復した粘度は、 $1 \text{ 秒}^{-1}$  以上の剪断勾配について初期粘度のたった 7 % だった。

この比較例 1 は、高置換度のカルボキシメチルセルロースのような添加剤の不在下でセルロースナノフィブリルを乾燥させ次いで高剪断装置 (Ultra-Turrax) を用いて再分散させた場合には  $1 \text{ 秒}^{-1}$  以上の剪断勾配について初期粘度の 93 % を失う不安定な分散液が得られる、ということを示す。

#### 例 2（比較例）

この例の目的は、微結晶質セルロースマイクロフィブリルの異なる挙動を示すことである。

1) セルロースマイクロフィブリル及び高置換度カルボキシメチルセルロースを基とする系の調製：

カルボキシメチルセルロースである Blanose 12M8P（登録商標）を蒸留水中

に溶解させる。

次いでこの溶液をActice1 12（登録商標）（Active Organics）セルロースミクロフィブリルの懸濁液に添加し、この混合物をUltra-Turrax装置を用いて14000rpmで5分間攪拌する。

カルボキシメチルセルロースの添加量は、セルロースミクロフィブリル及びカルボキシメチルセルロースの重量に対して15重量%とする。

次いでこの混合物をるつぼ中に注ぎ、次いでKarl-Fischer法によって水を分析することによって調節しながらオープン中で乾燥させて97%の固体含有率にする。

乾燥された混合物を次いでコーヒーマル中で混練粉碎し、次いで500 $\mu$ m篩を通して篩分けする。

2) セルロースミクロフィブリル及び高置換度カルボキシメチルセルロースを基とする系の再分散並びに特徴付け：

得られた粉末を蒸留水中にセルロースミクロフィブリル0.3重量%の濃度で再分散させる。

(a) 解凝集用パドルを用いて1000rpmで30分間攪拌を実施する。

攪拌を停止した5分後に、沈降による分離が起こり、上澄み液は91容量%を占めた。

(b) Ultra-Turrax装置を用いて14000rpmで5分間攪拌を実施する。

攪拌を停止した5分後に、沈降による分離が起こり、上澄み液は91容量%を占めた。

この例は、非常に高い剪断条件に付した後にさえミクロフィブリルの再分散がないことを示す。従って、微結晶質ミクロフィブリルに対して約15%の含有率で添加剤を用いても、乾燥後にこれらミクロフィブリルを再分散させることはできない。

### 例3（比較例）

この例の目的は、微結晶質セルロースミクロフィブリルの異なる挙動を示すことである。

1) セルロースミクロフィブリル及びキサントガムを基とする系の調製：

添加剤をキサントガム (Rhodopol 23 (登録商標)) とし、その量をセルロースマイクロフィブリル及びキサントガムの重量に対して30重量%にしたことを除いて、比較例2を再現する。

2) セルロースマイクロフィブリル及びキサントガムを基とする系の再分散並びに特徴付け：

得られた粉末を蒸留水中にセルロースマイクロフィブリル0.3重量%の濃度で再分散させる。

(a) 解凝集用パドルを用いて1000rpmで30分間攪拌を実施する。

攪拌を停止した5分後に、沈降による分離が起こり、上澄み液は90容量%を占めた。

(b) Ultra-Turrax装置を用いて14000rpmで5分間攪拌を実施する。

攪拌を停止した5分後に、沈降による分離が起こり、上澄み液は90容量%を占めた。

この例は、非常に高い剪断条件に付した後にさえマイクロフィブリルの再分散がないことを示す。従って、微結晶質マイクロフィブリルに対して約30%の含有率で添加剤を用いても、乾燥後にこれらマイクロフィブリルを再分散させることはできない。

#### 例4

1) セルロースナノフィブリル及び高置換度カルボキシメチルセルロースを基とする系の調製：

カルボキシメチルセルロース {置換度1.2、中庸の粘度。ドリリング・スペシャリティーズ社 (Drilling Specialities Company) の製品、Drispac Superlo} を蒸留水中に溶解させる。

この溶液を次いでナノフィブリル原分散液 {ジェネラル・シクリエールによって供給されたセルロースナノフィブリル2.9重量%を含有するものをUltra-Turrax装置を用いて14000rpmで(分散液100gあたりに1分間) 予備均質化したもの} に添加し、この混合物を解凝集用パドルを用いて1000rpmで30分間攪拌する。

カルボキシメチルセルロースの添加量は、セルロースナノフィブリル及びカルボキシメチルセルロースの重量に対して15～30重量%の範囲である。

次いでこの混合物をるつぼ中に注ぎ、その後に、Karl-Fischer法によって水を分析することによって調節しながら通気オープン中で40℃において乾燥させて93%の固体含有率にする。

この乾燥混合物をコーヒーマルを用いて混練粉碎し、その後に500  $\mu$ mの篩を通して篩分けする。

2) セルロースナノフィブリル及び高置換度カルボキシメチルセルロースを基とする系の再分散並びに特徴付け：

得られた粉末を蒸留水中にセルロースナノフィブリル0.3重量%の濃度で再分散させる。解凝集用パドルを用いて1000 rpmで5分間又は30分間攪拌を実施する。

24時間後にクエットの幾何学的配置でRFS 8400レオメーターを用いて(1～100  $\text{秒}^{-1}$ の範囲の剪断勾配での走査)、流の流動学的試験を実施する。

すべての系を、Ultra-Turrax装置を14000 rpmで1分間用いて(ナノフィブリルの再分散に最適の条件) 水中に0.3%の濃度に希釈した非乾燥セルロースナノフィブリルと比較する。

再分散後のセルロースナノフィブリルの流動学的プロフィールに対するカルボキシメチルセルロース (Drispac Superlo) の濃度の影響を表IIに示す。

表II

剪断勾配 (秒 <sup>-1</sup> )	粘度 (Pa·s)		
	対照例	混合物 1	混合物 2
1.27	$4.1 \times 10^{-1}$	$5.6 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-1}$
2.01	$2.6 \times 10^{-1}$	$4.2 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-1}$
5.05	$1.3 \times 10^{-1}$	$2.5 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-1}$
12.7	$1.0 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$7.3 \times 10^{-2}$
20.1	$6.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$5.4 \times 10^{-2}$
50.5	$2.8 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-2}$
80.0	$2.5 \times 10^{-2}$	$5.7 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$

対照例：原分散液からUltra-Turrax装置を14000rpmで1分間用いて蒸留水中に希釈することによって得られた補充していない非乾燥セルロースナノフィブリル；

混合物 1：ナノフィブリル70%及びカルボキシメチルセルロース30%；解凝集用パドルを1000rpmで5分間用いて再分散；

混合物 2：ナノフィブリル85%及びカルボキシメチルセルロース15%；解凝集用パドルを1000rpmで30分間用いて再分散。

本発明に従って得られた懸濁液は経時安定性であることに注目すべきである。

さらに、高置換度のカルボキシメチルセルロースの添加は、乾燥ナノフィブリルの再分散を可能にし、添加剤15%の場合には1秒<sup>-1</sup>の剪断勾配において非乾燥ナノフィブリル懸濁液の粘度の少なくとも72%が回復し、添加剤30%の場合には非乾燥懸濁液の粘度の少なくとも134%が回復するようなナノフィブリルの分散状態を作り出すのが観察される。

さらに、剪断減粘タイプの流動学的プロフィールが維持される。

#### 例 5

1) セルロースナノフィブリル、カルボキシメチルセルロース及びショ糖を基と

する系の調製：

カルボキシメチルセルロース [置換度 1.2、中庸の粘度。アクアロン (Aqualon) からの製品Blanose 12M8Pl] を蒸留水中に溶解させる。

ショ糖もまた蒸留水中に溶解させる。

次いでカルボキシメチルセルロース溶液をナノフィブリル原分散液 (ジェネラル・スィクリエールによって供給されたセルロースナノフィブリル 3.1% を含有するものをUltra-Turrax装置を用いて14000rpmで分散液100gあたりに1分間予備均質化したもの) に添加し、この混合物を解凝集用パドルを用いて1000rpmで30分間搅拌する。

補助添加剤なしの混合物 (混合物1) の場合、カルボキシメチルセルロースの添加量はセルロースナノフィブリル及びカルボキシメチルセルロースの重量に対して15重量%である。補助添加剤の存在下 (混合物2) においては、カルボキシメチルセルロースの添加量はセルロースナノフィブリル及びカルボキシメチルセルロース及び補助添加剤の重量に対して10重量%である。

次いで混合物をるつぼ中に注ぎ、その後に、Karl-Fischer法によって水を分析することによって調節しながら通気オープン中で40℃において乾燥させて96%の固体含有率にする。

次いでこの乾燥混合物をコーヒーマルを用いて混練粉碎し、その後に500µmの篩を通して篩分けする。

組成物が補助添加剤を含む場合、これは添加剤と同時に原分散液に添加する。

次いですでにカルボキシメチルセルロースを補充されたナノフィブリル原分散液にショ糖溶液を添加し、この混合物を解凝集用パドルを用いて1000rpmで30分間搅拌する。

カルボキシメチルセルロースの添加量は、セルロースナノフィブリル及びカルボキシメチルセルロース及びショ糖の重量に対して20重量%である (混合物2) 。

次いでこの混合物をるつぼ中に注ぎ、その後に、Karl-Fischer法によって水を分析することによって調節しながら通気オープン中で40℃において乾燥させて

96%の固体含有率にする。

2) セルロースナノフィブリル、カルボキシメチルセルロース及びショ糖を基とする系の再分散並びに特徴付け：

得られた粉末を蒸留水中にセルロースナノフィブリル0.3重量%の濃度で再分散させる。解凝集用パドルを用いて1000rpmで30分間攪拌を実施する。

24時間後にクエットの幾何学的配置でRFS 8400レオメーターを用いて(1~100秒<sup>-1</sup>の範囲の剪断勾配での走査)、流の流動学的試験を実施する。

すべての系を、固体含有率3.1%の非乾燥セルロースナノフィブリルを解凝集用パドルを1000rpmで5分間用いて水中に0.3%の濃度に希釈したものに相当する対照用サンプルと比較する。

混合物1：ナノフィブリル85%及びカルボキシメチルセルロース15%；解凝集用パドルを1000rpmで30分間用いて再分散；

混合物2：ナノフィブリル70%、カルボキシメチルセルロース10%及びショ糖(補助添加剤)20%；解凝集用パドルを1000rpmで30分間用いて再分散。

再分散後のセルロースナノフィブリルの流動学的プロファイルに対するカルボキシメチルセルロースの濃度及び補助添加剤の濃度の影響を表IIIに示す。



表III

剪断勾配 ( $\text{秒}^{-1}$ )	粘度 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )		
	対照例	混合物 1	混合物 2
$1.27\times 10^{-1}$	2.0	$4.3\times 10^{-1}$	2.7
$2.01\times 10^{-1}$	1.2	$3.4\times 10^{-1}$	1.5
$5.05\times 10^{-1}$	$2.8\times 10^{-1}$	$2.4\times 10^{-1}$	$5.3\times 10^{-1}$
12.7	$9.7\times 10^{-1}$	$1.1\times 10^{-1}$	$2.5\times 10^{-1}$
2.01	$6.2\times 10^{-2}$	$7.4\times 10^{-2}$	$1.8\times 10^{-1}$
5.05	$3.5\times 10^{-2}$	$4.0\times 10^{-2}$	$7.8\times 10^{-2}$
12.7	$2.7\times 10^{-2}$	$2.6\times 10^{-2}$	$4.6\times 10^{-1}$
20.1	$1.9\times 10^{-2}$	$2.1\times 10^{-2}$	$3.8\times 10^{-2}$
50.5	$1.6\times 10^{-2}$	$1.4\times 10^{-2}$	$2.6\times 10^{-2}$
80.0	$1.3\times 10^{-2}$	$1.1\times 10^{-2}$	$2.1\times 10^{-2}$

本発明に従って得られた懸濁液は経時安定性であることに注目すべきである。

高置換度のカルボキシメチルセルロース単独での添加は乾燥ナノフィブリルの再分散を可能にし、添加剤 15 % で、 $1\text{秒}^{-1}$  より大きい剪断勾配については非乾燥ナノフィブリル懸濁液の粘度の少なくとも 114 % が回復し、約  $0.1\text{秒}^{-1}$  の剪断勾配については非乾燥懸濁液の粘度の少なくとも 22 % が回復するようなナノフィブリルの分散状態を作り出すことができるということが観察される。

補助添加剤の存在下においては、この回復は、 $1\text{秒}^{-1}$  より大きい剪断速度については初期粘度の 260 % であり、約  $0.1\text{秒}^{-1}$  断速度については 135 % である。これらの結果から、カルボキシメチルセルロースをショ糖で部分的に置き換えることによって、ナノフィブリルの剪断減粘プロファイルを高めることができることがわかる。

#### 例 6

1) セルロースナノフィブリル及びキサンタンガムを基とする系の調製：

キサントガンム (Rhodopal 23 (登録商標)) を蒸留水中に溶解させる。

この溶液を次いでナノフィブリル原分散液 (ジェネラル・シクリエールによって供給されたセルロースナノフィブリル 2.9% を含有するものを Ultra-Turrax 装置を用いて 14000 rpm で (分散液 100 g 当たり) 1 分間) 予備均質化したものに添加し、この混合物を解凝集用パドルを用いて 1000 rpm で 30 分間攪拌する。

キサントガムの添加量は、セルロースナノフィブリル及びキサントガムの重量に対して 30 重量% である。

次いでこの混合物をるつぼ中に注ぎ、その後に、Karl-Fischer 法によって水を分析することによって調節しながら通気オープン中で 40℃ において乾燥させて 97% の固体含有率にする。

この乾燥混合物を次いでコーヒーマイルを用いて混練粉碎し、その後に 500  $\mu$ m の篩を通して篩分けする。

2) セルロースナノフィブリル及びキサントガムを基とする系の再分散並びに特徴付け：

得られた粉末を蒸留水中にセルロースナノフィブリル 0.3 重量% の濃度で再分散させる。解凝集用パドルを用いて 1000 rpm で 30 分間攪拌を実施する。

24 時間後にクエットの幾何学的配置で RFS 8400 レオメーターを用いて (1 ~ 100  $\text{秒}^{-1}$  の範囲の剪断勾配での走査)、流の流動学的試験を実施する。

すべての系を、Ultra-Turrax 装置を 14000 rpm で 1 分間用いて (ナノフィブリルの再分散に最適の条件) 水中に 0.3% の濃度に希釈した非乾燥セルロースナノフィブリルと比較する。

再分散後のセルロースナノフィブリルの流動学的プロフィールに対するキサントガムの影響を表 IV に示す。

表IV

剪断勾配 ( $\text{秒}^{-1}$ )	粘度 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	
	対照例	混合物1
1.27	$4.1 \times 10^{-1}$	$10.0 \times 10^{-1}$
2.01	$2.6 \times 10^{-1}$	$6.0 \times 10^{-1}$
5.05	$1.3 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^{-1}$
12.7	$1.0 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$
20.1	$6.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$
50.5	$2.8 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$
80.0	$2.5 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-3}$

対照例：原分散液からUltra-Turrax装置を14000rpmで1分間用いて蒸留水中に希釈することによって得られた補充していない非乾燥セルロースナノフィブリル；

混合物1：ナノフィブリル70%及びキサントガム30%；解凝集用パドルを1000rpmで30分間用いて再分散。

本発明に従って得られた懸濁液は経時安定性であることに注目すべきである。

さらに、キサントガムの添加は、乾燥ナノフィブリルの再分散を可能にし、添加剤30%で $1 \text{ 秒}^{-1}$ 剪断勾配において非乾燥ナノフィブリル懸濁液の粘度の少なくとも240%が回復するようなナノフィブリルの分散状態を作り出すことができるということが観察される。

さらに、剪断減粘タイプの流動学的プロフィールが維持される。

## 【手続補正書】

【提出日】 1999年3月15日 (1999. 3. 15)

## 【補正内容】

## 請求の範囲

1. 少なくとも約80%一次壁から成る細胞から得られたセルロースナノフィブリルと、0.95より高い置換度を有するカルボキシセルロース、天然多糖類及びポリオールから選択される少なくとも1種の添加剤と、随意としての少なくとも1種の補助添加剤とを含み、ナノフィブリル及び添加剤及び随意としての補助添加剤の重量に対する添加剤及び随意としての補助添加剤の含有率が30重量%以下である組成物。
2. ナノフィブリルが50%以下の結晶度を有することを特徴とする、請求項1記載の組成物。
3. 添加剤が0.95より高い置換度を有するカルボキシメチルセルロースであることを特徴とする、請求項1又は2記載の組成物。
4. 添加剤がキサンタンガム、スクシノグリカン、カラゲナン及びアルギナートから選択されるアニオン性多糖類であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。
5. 添加剤がガラクトマンナン、澱粉及びそのノニオン性誘導体並びにノニオン性セルロース誘導体から選択されるノニオン性多糖類であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の組成物。
6. 添加剤がポリビニルアルコールから選択されるポリオールであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。
7. セルロースナノフィブリルに単独の又は混合物としての酸及び酸性多糖類が装填されたことを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の組成物。
8. ・0.95以下の置換度を有するカルボキシセルロース、  
・糖類モノマー又はオリゴマー、  
・式  $(R^1R^2N)COA$  の化合物  
[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であっても異なってもよく、水素又は $C_1 \sim C_{10}$   
アルキル基を表わし、

Aは水素、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基、又は基R<sup>'1</sup>R<sup>'2</sup>N（ここで、R<sup>'1</sup>及びR<sup>'2</sup>は同一であっても異なってもよく、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基を表わす）を

表わす、

・カチオン性又は両性界面活性剤

から選択される少なくとも1種の補助添加剤を含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

9. 補助添加剤の含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%未満であることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

10. 補助添加剤が糖類モノマー又はオリゴマー、0.95以下の低置換度を有するカルボキシセルロース及び式(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N)COAの化合物から選択され、その含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%未満であることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

11. 補助添加剤がカチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選択され、その含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して1～10重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載の組成物。

12. 添加剤及び補助添加剤の含有率がナノフィブリル及び添加剤及び補助添加剤の重量に対して30重量%以下であることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の組成物。

13. 固体含有率が少なくとも40重量%であることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の組成物。

14. セルロースパルプから、少なくとも1回抽出を実施し、随意にこうして処理されたパルプを少なくとも1回漂白し、次いで得られたパルプを分離し、均質化工程を少なくとも1回のサイクルで実施することによってセルロースナノフィブリルが調製された、請求項1～13のいずれかに記載の組成物の製造方法であって、

・前記添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を、随意に少なくとも1回の均質化工程を行なったナノフィブリル懸濁液に添加し、  
・こうして補充された懸濁液の乾燥工程を実施することを特徴とする、前記製造方法。

15. 均質化工程の後に懸濁液に添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することを特徴とする、請求項14記載の製造方法。

16. 均質化工程から得られた懸濁液に、この懸濁液を少なくとも1回の濃縮工程に付した後に、添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することを特徴とする、請求項15記載の製造方法。

17. 均質化工程の後の懸濁液に添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加し、その後にこの懸濁液を濃縮工程に付すことを特徴とする、請求項15記載の製造方法。

18. 濃縮工程を約35重量%以下の固体含有率を有する懸濁液を得るように実施することを特徴とする、請求項16又は17記載の製造方法。

19. 均質化工程の前又は間に懸濁液に添加剤及び随意としての補助添加剤の少なくとも一部を添加することを特徴とする、請求項15記載の製造方法。

20. 乾燥の前にセルロースナノフィブリル懸濁液の造形を実施することを特徴とする、請求項14～19のいずれかに記載の製造方法。

21. セルロースナノフィブリルの重量に対する水の割合を最低でも5重量%に維持するように乾燥工程を実施することを特徴とする、請求項14～20のいずれかに記載の製造方法。

22. 乾燥の後に混練粉碎工程を実施することを特徴とする、請求項21記載の製造方法。

23. 請求項1～13のいずれかに記載の組成物又は請求項14～22のいずれかに記載の製造方法によって得られた組成物を分散させることによって得られることを特徴とする、セルロースナノフィブリルを含む水性懸濁液。

24. 剪断減粘タイプの流動学的プロフィールを有することを特徴とする、請求項23記載の懸濁液。

25. 添加剤及び補助添加剤を含まず且つ乾燥工程に付していないセルロースナノフィブリル懸濁液の少なくとも $1\text{秒}^{-1}$ の剪断速度についての粘度の少なくとも50%に相当するレベルの粘度を有することを特徴とする、請求項23又は24記載の懸濁液。

26. 乾燥工程に付した本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルを含む懸

濁液について剪断減粘性の流動学的プロフィールを維持するために、少なくとも約80%一次壁から成る細胞から得られたセルロースナノフィブリルと共にカルボキシセルロース及び随意としての補助添加剤を使用する方法。

27. 化粧品及び（又は）洗剤分野のための調合物中の添加剤として、食品調合物中の添加剤として、或いは公共事業及び建築用の調合物中の添加剤として用いるための、請求項1～13のいずれかに記載の組成物。

28. 化粧品及び（又は）洗剤分野のための調合物中の添加剤として、食品調合物中の添加剤として、或いは公共事業及び建築用の調合物中の添加剤として用いるための、請求項23～25のいずれかに記載の懸濁液。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 97/01291
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08L1/02 A23L1/00 A61K7/00 C11D3/00 C04B24/00 //(C08L1/02,1:28),(C08L1/02,5:00),(C08L1/02,29:04)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 198 094 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD) 22 October 1986  see page 4, line 24 - page 6, line 7 see page 7, line 38 - page 8, line 2; example 1  ---	1-3,7,8, 14-16, 24,27,28
P,Y	EP 0 726 356 A (GENERALE SUCRIERE) 14 August 1996 cited in the application see abstract; claims  ---	1-3,7,8, 14-16, 24,27,28
A	EP 0 102 829 A (WEIBEL M. K.) 14 March 1984 see page 7, line 20 - line 26 see page 18, line 22 - line 30 see page 21, line 1 - line 5  ---  -/-	1,2,7, 15,24,25
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 November 1997		25. 11. 97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Mazet, J-F



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat'l Application No.  
 PCT/FR 97/01291

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 120 471 A (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES GMBH) 3 October 1984  see page 1, line 29 - page 2, line 6 see page 4, line 11 - page 5, line 3 see page 17, line 25 - page 18, line 30; example 8; table VII ---	1,3,5,6, 15,24, 27-29
A	WO 95 02966 A (FMC CORPORATION) 2 February 1995  see page 2, line 18 - line 28 see examples ---	1,3,4, 15,16, 24,27,29
A	EP 0 537 554 A (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI) 21 April 1993 see page 2, line 1 - line 9 see page 4, line 49 - page 5, line 8 see examples see page 11, line 14 - line 31 see page 7, line 3 - line 8 ---	1,3-5, 24,27-29
A	US 4 659 388 A (INNAMI ET AL.) 21 April 1987 see column 1, line 23 - line 40 see column 1, line 59 - column 2, line 2 -----	1,3-5, 24,27,29

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 97/01291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 198094 A	22-10-86	JP 1769848 C	30-06-93
		JP 4060449 B	28-09-92
		JP 61103818 A	22-05-86
		DE 3584160 A	24-10-91
		WO 8602547 A	09-05-86
EP 726356 A	14-08-96	FR 2730251 A	09-08-96
		FR 2730252 A	09-08-96
		WO 9624720 A	15-08-96
EP 102829 A	14-03-84	US 4831127 A	16-05-89
		AU 561116 B	30-04-87
		AU 1850583 A	08-03-84
		BR 8304803 A	10-04-84
		CA 1228558 A	27-10-87
		DE 3374703 A	07-01-88
		DK 401583 A,B,	04-03-84
		JP 1914212 C	23-03-95
		JP 6039482 B	25-05-94
		JP 59080402 A	09-05-84
		US 4923981 A	08-05-90
		US 5088254 A	16-04-91
		US 4629575 A	16-12-86
EP 120471 A	03-10-84	US 4481076 A	06-11-84
		CA 1208631 A	29-07-86
		IN 160347 A	04-07-87
		JP 59189141 A	26-10-84
WO 9502966 A	02-02-95	AU 7355294 A	20-02-95
		CA 2168212 A	02-02-95
		EP 0716571 A	19-06-96
EP 537554 A	21-04-93	AU 647968 B	31-03-94
		AU 2539892 A	01-04-93
		CN 1078481 A	17-11-93
		JP 7268129 A	17-10-95
		US 5415804 A	16-05-95
US 4659388 A	21-04-87	JP 60260517 A	23-12-85

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D	1/68	C 1 1 D	1/68
	3/22		3/22
//(C 0 8 L	1/02		
	1:28)		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, S D, SZ, UG, ZW), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, L K, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN		
(72)発明者	ヴァンサン, イザベル		
	フランス国 エフ27000 エヴルー, アブ		
	ニュ アリスティド ブリアン, 131, ア		
	バルトマン 32		
(72)発明者	ベンシモル, ジョエル		
	フランス国 エフ27800 フランケヴィル,		
	リュ ド ラ ブティト ノートルダム		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**